Die Einwirkung

von

Benzolsulfochlorid auf Amidoxime.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN ANGEFÜGTEN THESEN ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM MITTWOCH, DEN 15. JUNI 1892

VON

JOHANNES PINNOW

AUS STETTIN.

OPPONENTEN:

Herr cand. phil. FRITZ SCHUPP.
Herr cand. chem. MAX UIBRIG.
Herr cand. chem. HANS MUSAL.

STETTIN.

DRUCK VON F. HESSENLAND.

Seinen teuren Eltern

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535703_0111

Die Einwirkung

von

Benzolsulfochlorid auf Amidoxime

von

Johannes Pinnow.

Einleitung.

Die Fähigkeit des Kohlenstoffs, die mannigfaltigsten Verbindungen mit anderen Elementen einzugehen, beruht einerseits auf der Vierwertigkeit desselben, andererseits auf seiner Eigenschaft, mit mehr Kohlenstoffatomen zu kürzeren oder längeren Ketten sich zu vereinigen. In den letzten Jahren hat jedoch die organische Chemie aus einem dritten Grunde eine wesentliche Bereicherung erfahren. Unter den zahlreichen Fällen von Isomerie, die man an Kohlenstoffverbindungen beobachtet hatte, waren einige durch die seither üblichen, in der Ebene liegenden Strukturformeln nicht zu erklären. Dieser Umstand bewog van't Hoff den Bindungen des Kohlenstoffatoms eine räumliche Anordnung zu geben, nämlich sie vom Mittelpunkte eines regulären Tetraeders nach den Ecken desselben gerichtet anzunehmen. Hierauf gründete er seine Stereochemie des Kohlenstoffs*).

Bei den Untersuchungen, die angestellt wurden, um genügendes Beweismaterial für die van't Hoff'sche Theorie zu liefern, die anfangs nur zur Erklärung verhältnismässig weniger Isomeriefälle diente, wurden zahlreiche neue Verbindungen entdeckt. Doch gaben gerade die einfachsten Körper, bei denen man auf die Existenz von stereochemisch Isomeren schliessen musste, nicht die gewünschten Resultate.

Aber auch die Theorieen von Le Bell und van't Hoff liessen einige Fälle von verschiedenen, jedoch strukturidentischen Stickstoff-Kohlenstoffverbindungen unerklärt, und erst Hantsch und Werner ist es gelungen, durch eine Stereochemie des Stickstoffs die Constitution dieser Körper zu deuten. Ein wesentliches Beweismaterial für ihre Ideeen bieten gewisse Umlagerungen in Kohlenstoffketten, bei denen Stickstoff sich

*) „La chimie dans l'espace", deutsch von F. Herrmann: „Die Lagerung der Atome im Raume."

zwischen zwei Kohlenstoffatome einschiebt. Auf diese Reaktionen möchte ich zuvor näher eingehen, ehe ich die Hantsch-Werner'schen Arbeiten in grossen Zügen wiedergebe.

Die ältesten Beobachtungen einer Trennung von Kohlenstoffatomen durch ein dazwischentretendes Stickstoffatom sind bei der Untersuchung der Hydroxamsäuren von W. Lossen und seinen Schülern gemacht worden.

So fand Lossen[1]), dass Benzhydroxamsäure bei der Destillation freilich durchaus nicht glatt sich spalte in Kohlensäure und Anilin.

$$C_6 H_5 CONH (OH) = CO_2 + C_6 H_5 NH_2.$$

Nach F. Pieschel[2]) zersetzte sich die Dibenzhydroxamsäure beim Destillieren in Phenylcyanat und Benzoesäure.

$$(C_7 H_5 O)_2 NOH = C_6 H_5 NCO + C_7 H_6 O_2.$$

Das Phenylcyanat reagierte dann weiter mit der Benzoesäure unter Bildung von Benzanilid und Kohlensäure.

Eine ähnliche Umsetzung erfuhr, wie H. Rotermund[3]) nachwies, schon beim Kochen in wässeriger Lösung das dibenzhydroxamsaure Kalium. Diphenylharnstoff, Benzoesäure und Kohlensäure wurden als Reaktionsprodukte erhalten.

$$2 (C_7 H_5 O)_2 NOK + H_2 O = C_{13} H_{12} NO + 2 C_7 H_5 O_2 K + C O_2.$$

Bei den Fettkörpern hat diese Beobachtung zuerst A. W. v. Hofmann[4]) gemacht und in einer grösseren Reihe von Abhandlungen, über die Einwirkung von Alkali auf die Bromamide der Fettsäuren, seine Erfahrungen niederlegt. Nach diesem Forscher werden die Monobromamide durch Alkali in die der nächst niederen Kohlenstoffreihe angehörenden Amine verwandelt. Doch verläuft dieser Prozess in zwei Phasen. Zunächst wird unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure Alkylisocyanat gebildet, welches bei Anwendung von Silbercarbonat auch isoliert werden konnte.

z. B. Monobromacetamid liefert Methylisocyanat, das durch Alkali in Methylamin und Kohlensäure gespalten wird.

---

[1]) Ann. 175,320.
[2]) Ann. 175,305.
[3]) Ann. 175,263.
[4]) Ber. 14, 2725. 15, 407; 752; 762. 16, 558. 17, 1406. 18, 2734.

1) $2\ CH_3\ CONH\ Br + Ag_2\ C\ O_3 = 2\ C\ H_3\ NCO + 2\ Ag\ Br + CO_2 + H_2\ O.$

2) $CH_3\ NCO + 2\ HKO = CH_3\ NH_2 + K_2\ CO_3.$

Bekanntlich beruht auf diesem Vorgange die Hofmann'sche Methode zur Darstellung primärer Amine.

In den höheren Kohlenstoffreihen werden freilich infolge weiterer Einwirkung von Brom alkylierte Bromstickstoffe gebildet, die unter Abgabe von Bromwasserstoffsäure in Nitrile übergehen.

$$C_8\ H_{17}\ NBr_2 = 2\ HBr + C_7\ H_{15}.CN.$$

Ferner fand Beckmann[1]) eine ganz allgemeine Umlagerung der Ketoxime in die mit diesen isomeren substituierten Säureamide. Er bewirkte die Umlagerung zunächst mit Phosphorpentachlorid in absolut ätherischer Lösung. Obschon der Reaktionsverlauf im Einzelnen nicht völlig aufgeklärt ist, kann doch als feststehend angenommen werden, dass sich als Zwischenprodukte Imidchloride bilden. Folgende Gleichungen möchten demnach die Phasen der Reaktion, soweit sie bis jetzt bekannt sind, wiedergeben.

1) $(C_6\ H_5)_2\ C = NOH + PCl_5 = (C_6\ H_5)(Cl)\ C = NC_6\ H_5 + POCl_3 + HCl$

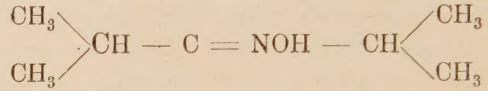
2) $(C_6\ H_5)(Cl)\ C = NC_6\ H_5 + H_2\ O = HCl + C_6\ H_5\ CONH\ C_6\ H_5.$

Diphenylketoxim ist also in Benzanilid umgewandelt. Später wiess Beckmann nach, dass diese Umsetzung auch bewirkt werden kann durch conc. Schwefelsäure[2]) bei 100°, desgleichen durch Eisessig, dem $^1/_5$ Essigsäureanhydrid zugefügt und der dann mit Salzsäuregas gesättigt ist[3]) ebenfalls bei 100° im geschlossenen Rohr oder durch mehrtägiges Stehen bei gewöhnlicher Temperatur. Auch die zehnfache Menge Acetylchlorid[4]) oder Essigsäureanhydrid lagert be-

[1]) Ber. 19, 988.
[2]) Ber. 20, 1508.
[3]) Ber. 20, 2580.
[4]) Ber. 20, 2585.

sonders, wenn etwas Hydroxylaminchlorhydrat zugefügt war, bei 150° und selbst Eisessig bei zweistündigem Erhitzen auf 180° doch zum beträchtlichen Teile das Diphenylketoxim und das Methylphenylketoxim um. In diesen Fällen geben die Ketoxime jedenfalls statt der Imidchloride die entsprechenden Ester[1]).

Wie V. Meyer und A. Warrington[2]) zeigten, findet diese Atomverschiebung auch in der fetten Reihe statt. So erhielten sie aus Diisopropylacetoxim mit Hülfe von Acetylchlorid das Isopropylamid der Isobuttersäure.



ging über in

Sie hielten daher diese Reaktion für eine Eigentümlichkeit der Ketoxime mit tertiären Kohlenstoffatomen. Wie aber schon oben erwähnt, ist es Beckmann späterhin gelungen, das Methylphenylketoxim mit Acetylchlorid in Acetanilid zu verwandeln, womit die Allgemeinheit der Reaktion dargethan ist. Ganz besonders aber haben sich die Beispiele dieser Umlagerung gemehrt, seit Hantsch und Werner diese Reaktion benutzten als Stütze ihrer Hypothese der Stereochemie des Stickstoffs und zur Bestimmung der Configuration asymmetrischer Ketoxime.

Wie schon oben bemerkt, liessen die Sätze van't Hoff's einige Fälle von Isomerie strukturidentischer Körper unerklärt, und zwar waren dies seiner Zeit die zwei Benzilmonoxime, die drei Benzildioxime und zwei Benzaldoxime. Man musste also, folgerten Hantsch und Werner[3]), dem Stickstoff ähnliche Eigenschaften zubilligen, wie man sie dem Kohlenstoff beigelegt hatte, d. h. der Stereochemie des Kohlen-

[1]) Neuerdings hat H. Wege (Ber. 24, 3539) beobachtet, dass Benzolsulfochlorid bei Gegenwart von Wasser und Alkali in gleicher Weise mit Diphenylketoxim reagiert.

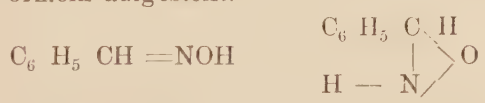
[2]) Ber. 20, 500.

[3]) Ber. 23. 11.

stoffs war die des Stickstoffs an die Seite zu stellen. Waren bei Verbindungen, in denen das Stickstoffatom mit seinen drei Valenzen an dasselbe Kohlenstoffatom gekettet war, unbedingt diese aus der Ebene herausgetreten, so mochten ähnliche Verhältnisse obwalten bei Doppelbindungen zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffatom. Als ersten Satz stellten sie demgemäss auf: „Die drei Valenzen des dreiwertigen Stickstoffatoms liegen mit dem Stickstoff nicht unter allen Umständen in einer Ebene, sondern sind bei gewissen Verbindungen nach den Ecken eines (jedenfalls nicht regulären) Tetraeders gerichtet, dessen vierte Ecke vom Sticktoff selbst eingenommen wird."

Für Cyanverbindungen, für Pyridin, Chinolin, Thiazol war diese Behauptung unbestritten. Betreffs der Benziloxime nahmen V. Meyer und K. Auwers[1]) an, dass unter Umständen den Kohlenstoffatomen eine beschränkte Drehbarkeit zukomme, welche Ansicht mit dem zweiten Satze van't Hoff's unvereinbar war und zudem statt zwei Benzilmonoxime deren drei vorausgesetzt hätte.

Beckmann hatte einen Stickstoffäther des Isobenzaldoxims erhalten und daher für die beiden Benzaldoxime folgende Formeln aufgestellt:



Benzaldoxim. Isobenzaldoxim.

Nach Goldschmidt's[2]) Versuchen war aber die Isobenzaldoximformel Beckmann's unhaltbar. Die Umwandelbarkeit des β-Additionsproduktes mit Phenylcyanat in das α-Derivat durch Spuren von Salzsäure entsprach den an anderen stereochemisch Isomeren gemachten Erfahrungen, und die Wanderung der Acetylgruppe im β-Acetylaldoxim vom Stickstoff zum Sauerstoff beim Uebergang in das α-Derivat hat nach Hantsch nicht viel Wahrscheinlichkeit für sich. Drittens müsste, Beckmann's Formel als richtig vorausgesetzt, Isobenzaldoxim in Benzamid und nicht in Nitril übergehen.

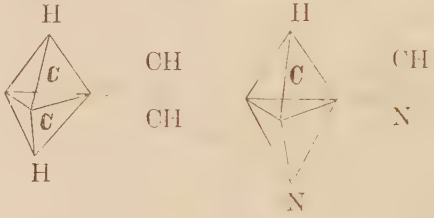
[1]) Ber. 21, 815.
[2]) Ber. 22, 3113.

Zum Vergleiche sei dem Schema einer Kohlenstoffdoppelbindung das der beiden Isomeren bei Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff beigesellt.

Der Deutlichkeit halber in die Ebene übertragen, würden sich die Formeln folgendermassen ausnehmen:

$$\begin{array}{ccc} X - C - Y & X - C - Y & X - C - Y \\ \| & \| & \| \\ Z - C - U & N - OH & OH - N \end{array}$$

Die Analogie ist nicht zu verkennen; doch noch mehr tritt dieselbe hervor bei dreifacher Bindung z. B. bei den Figuren für Acetylen und Cyanwasserstoff.



Den Benzilmonoximen und Dioximen kommen demgemäss folgende Raumformeln zu:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5C - COC_6H_5 & C_6H_5C - COC_6H_5 \\ \| & \| \\ NOH & OHN \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5C - C - C_6H_5 & C_6H_5C & C - C_6H \\ \| \quad \| & \| & \| \\ HON \quad NOH & NOH & NOH \end{array}$$

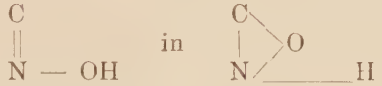
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5C & \text{———} & C - C_6H_5 \\ \| & & | \\ NOH & & OHN \end{array}$$

Zunächst erklärt diese Hypothese das Vorhandensein von zwei Monoximen und drei Dioximen des Benzils, stimmt also mit den Thatsachen überein. Dem Einwurfe, dass zur Zeit nur wenige derartige Isomeriefälle bekanat seien, wird gegenübergestellt, dass auch unter den Kohlenstoffverbindungen lange nicht alle von der Theorie vorausgesagten Körper entdeckt sind und zumal die einfachsten fehlen.

Freilich hat sich im Laufe der weiteren Untersuchung eine beträchtliche Anzahl stereoisomerer Ketoxime auffinden lassen, und auch betreffs der Ortsbestimmung und Ermittelung der Stabilität sind Anhaltspunkte gegeben worden.

Dagegen Körper mit Doppelbindungen zwischen Stickstoffatomen oder mit asymmetrischem Stickstoffatom waren nicht darzustellen[1]), woraus indirekt hervorgeht, dass nur durch bestimmte Gruppen die Valenzen des Stickstoffatoms aus der Ebene herausgedrängt werden.

Hierfür spricht auch die Eigenschaft für Benziloxime[2]) als Tautomere zu reagieren d. h. sowohl Sauerstoff als auch Stickstoffäther zu bilden. Geht nämlich mit einer gewissen Leichtigkeit der Complex



über, so muss Anziehung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff stattfinden, die nur durch Heraustreten der dritten Stickstoffvalenz aus der Ebene zur Geltung gelangen kann.

Wie die stereochemisch isomeren Kohlenstoffverbindungen seit der Aufstellung der van't Hoff'schen Theorie in hohem Grade sich vermehrt haben, ist auch die Zahl der durch die Stereochemie des Stickstoffs angezeigten Körper Dank den Forschungen von Hantsch und Werner, Goldschmidt, V. Meyer und K. Auwers um ein Bedeutendes gestiegen.

Dargestellt sind unter andern zu dem von K. Auwers entdeckten α-Tolylphenylketoxim[3]) das β-Ketoxim[4]), die beiden strukturidentischen, aber doch verschiedenen Sauerstoffbenzyläther[5]) derselben, ferner zwei Phenylthienylketoxime[6]), die zwei Oxime der Phenylglyoxylsäure[7]), das zweite Benzoin-

[1]) Ber. 23, 2769.
[2]) Ber. 23, 1243.
[3]) Ber. 23, 399.
[4]) Ber. 23, 2322.
[5]) Ber. 23, 2325.
[6]) Ber. 23, 2332.
[7]) Desgl.

oxim[1]), zwei am Stickstoff substituierte Furfuraldoximbenzyläther[2]), das Acetylderivat des β-Phenyltolylketoxims[3]) (das α-Derivat war bereits von K. Auwers erhalten), von Goldschmidt zwei Methyläther des m-Nitrobenzaldoxims und Anisaldoxims, zu dem von Beckmann entdeckten Stickstoffäther auch der Sauerstoffäther des Isobenzaldoxims und zwei Phenylcyanatadditionsprodukte des Isobenzaldoxims. Die angeführten Beispiele genügen zur Erläuterung der geschilderten Entwickelung der Hypothese[4]).

Das Auffinden dieser Art von Stereoisomerie liess es nötig erscheinen, eine einheitliche Nomenclatur für derartige Fälle zu schaffen, und da eine solche nicht möglich war ohne einen tieferen Einblick in die Configuration dieser Körper, mussten Methoden gefunden werden, die Stellung der Hydroxylgruppe zu den anderen Gruppen zu ermitteln.

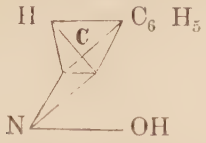
Dies ist Hantsch sowohl hinsichtlich der Aldoxime als auch der Ketoxime gelungen. Es gründen sich die Methoden auf die Voraussetzung, dass das Eintreten gewisser Reaktionen, namentlich sogenannter intramolekularer Zersetzungen bei dem einen Raumisomeren, ihr Versagen bei dem andern für die aus dem Molekül ausgeschiedenen Gruppen bereits vorher im Molekül im ersten Fall eine grössere Nähe bedingt als im letzten.

Configuration der Aldoxime.

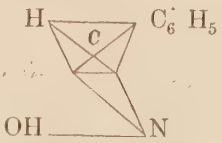
Bei den Aldoximen ist die Fähigkeit, unter Wasserabspaltung in Nitrile überzugehen, das Merkmal, dass ein β-Aldoxim vorliegt. Doch gilt diese Reaktion nicht für die Aldoxime selber, sondern für ihre Ester. Diese geben beim Behandeln mit Natronlauge oder Ammoniak wieder Aldoxime, bei der Einwirkung von Natriumcarbonat jedoch entsteht aus den β-Aldoximestern glatt Nitril, wogegen die α-Al-

[1]) Ber. 23, 2333.
[2]) Ber. 23, 2336.
[3]) Ber. 23, 2776.
[4]) K. Auwers und V. Meyer, Ber. 23, 2063; 2403.
[5]) Ber. 24, 13.

doximester nur langsam verseift werden. Hieraus ergeben sich folgende Schemata für α- und β-Derivate:



α-Benzaldoxim.



β-Benzaldoxim.

In die Ebene übertragen, nehmen sich dieselben folgendermassen aus:

$$H - C - C_6H_5 \qquad H - C - C_6H_5$$
$$\| \qquad\qquad \|$$
$$N - OH \qquad\qquad OHN$$

Configuration der Ketoxime.

Zur Ermittelung der Configuration raumisomerer Ketoxime dient die oben erwähnte Beckmann'sche Reaktion; mag auch ihr Mechanismus noch unaufgeklärt sein, das leuchtet jedenfalls ein, dass die ihre Plätze tauschenden Gruppen in Nachbarstellung stehen müssen. Man wird daher bei der Spaltung der erhaltenen Säureamide den der Hydroxylgruppe benachbarten Complex in der Base, den abgewandten in der Säure vorfinden, wie folgende Symbole es veranschaulichen.

$$\begin{array}{cccccccc} X-C-Y & & X-C-OH & & X-C=O & & & XCOOH \\ \| & = & \| & - & \| & + H_2O & = & + \\ NOH & & NY & & NHY & & & NH_2Y \\ X-C-Y & & OH-C-Y & & O=C-Y & & & YCOOU \\ | & & & & & + H_2O & & | \\ OHN & & XN & & XHN & & & NH_2X. \end{array}$$

Demgemäss lieferte bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid in absolut ätherischer Lösung das eine der stereoisomeren Ketoxime des Methoxybenzophenons Anissäureanilid, das andere das Anisidinderivat der Benzoesäure.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5C-C_6H_4OCH_3 & & COC_6H_4OCH_3 \\ \| & = & | \\ OHN & & C_6H_5NH \\ C_6H_5C-C_6H_4OCH_3 & & C_6H_5CO \\ \| & = & | \\ NOH & & NHC_6H_4OCH_3. \end{array}$$

Doch nur ausnahmsweise verläuft die Reaktion so glatt. In der Regel wird das eine Ketoxim vollständig in das entsprechende Säureamid verwandelt, das andere giebt nur vorwiegend das diesem stereoisomere Säureamid, jedoch stets von bestimmten Mengen des ersten Amids begleitet. Ja unter Umständen entsteht ein kaum trennbares Gemisch beider Amide. Dann aber ist es Hantsch stets gelungen, nachzuweisen, dass eine Umlagerung der Ketoxime in einander stattgefunden hat. Hierauf gründet derselbe zugleich die Nomenclatur der Ketoxime. Da diejenigen, welche nicht substituiertes Phenyl und Hydroxyl in Nachbarstellung enthalten, für gewöhnlich die beständigeren sind, so sollen diese als α-, die anderen als β-Derivate bezeichnet werden. Dass zuweilen die β-Derivate beständiger sind, findet ein Analogon in den Aldoximen z. B. im β-Thiophenaldoxim. Neuerdings hat Hantsch die Bezeichnungen ‚syn' und ‚anti' vorgeschlagen.

Bei den weiteren Forschungen von Hantsch[1]) haben sich noch einige bemerkenswerthe Thatsachen herausgestellt.

Gruppen, welche das Entstehen stereoisomerer Oxime fördern, sind Phenyl, Furfuryl, Thienyl und ihre Substitutionsprodukte, Carboxyl, die Gruppe C NOH selbst und der Wasserstoff.

Die begünstigtere Form der Ketoxime ist gewöhnlich die, in welcher nicht substituiertes Phenyl und Hydroxyl benachbart sind. Doch übt auch die Carboxylgruppe eine gewisse Anziehung auf das Hydroxyl aus, jedenfalls infolge der Neigung zur inneren Anhydrisierung. Während nämlich die Methylgruppe, überhaupt die Alkoholradikale, abstossend auf die Hydroxylgruppe wirken, ist folgende Form der β-Oximidophenylpropionsäure die begünstigte:

$$C_6H_5\,C(NOH) - CH_2 - COOH$$

Auch in der fetten Reihe sind stereoisomere Ketoxime aufgefunden worden. Wie Cramer nachgewiesen, sind die von Ebert[2]) (I) aus Succinylobernsteinsäureester und salpetriger

[1]) Ber. 24, 31; 36; 51; 495; 1192; 4018.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 229, 45.

Säure und die von Piutti[1]) (II) aus Oxalsäureester und Hydroxylamin erhaltene Oximidobernsteinsäure stereoisomer und entsprechen den Formeln:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} COOC_2H_5\,C - CH_2\,COOH; \\ \qquad\quad \| \\ \qquad OHN \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} COO\,C_2H_5\,C - CH_2\,COOH \\ \qquad\quad \| \\ \qquad NOH. \end{array}$$

In neuester Zeit hat Hantsch auch die Ketoxime mit zwei Alkoholradikalen in den Kreis seiner Untersuchung gezogen. Zwar konnte von einer Trennung derselben ihres flüssigen Aggregatszustandes wegen nicht die Rede sein. Aus ihren Spaltungsprodukten aber folgerte Hantsch, das Gemische beider Stereoisomeren vorliegen mit der Tendenz, dass das höhere Alkyl minder abstossend wirkt auf die Hydroxylgruppe als Methyl.

[1]) Gazz. chim. 18, 457.

Experimenteller Teil.

Bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Benzenylamidoximnatrium oder auf ein inniges, in Chloroform suspendiertes Gemenge äquimolekularer Gewichtsteile Benzenylamidoxim und trockener Soda hatte G. Goldberg[1]) nach dem Eindampfen der Lösung und Auskochen des öligen Rückstandes mit Wasser statt des erwarteten Benzolsulfonsäureesters des Benzenylamidoxims einen schwefelfreien, in schönen Nadeln krystallisierenden Körper erhalten, dem er auf Grund einer Analyse und einer Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult die Formel $C_{14}\ H_{14}\ N_4\ O_2$ gab. Zwei Moleküle Amidoxim waren danach mit einander verkettet unter Austritt eines Moleküls Wasserstoff und die Umsetzung konnte durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

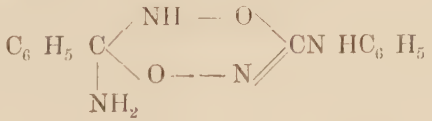
$$2\ C_7\ H_8\ N_2\ O + 2\ C_6\ H_5\ SO_2\ Cl + Na_2\ CO_3$$
$$= C_{14}\ H_{14}\ N_4\ O_2 + C_6\ H_5\ SO_3\ H$$
$$+ C_6\ H_5\ SO_2\ H + 2\ Na\ Cl + CO_2.$$

Den Umstand, dass Benzolsulfinsäure in der Reaktionsmasse nicht nachzuweisen war, erklärte Goldberg damit, dass selbige schon bei gewöhnlicher Temperatur durch den Sauerstoff der Luft oxydiert werde, die Reaktion aber bei dem Siedepunkte des Chloroforms verlaufen sei. Der neue Körper, dem Goldberg den Namen „Dehydrodibenzenylamidoxim" zuerteilte, verhielt sich Säuren und Alkalien gegenüber völlig indifferent, auch die Oximidgruppe war verschwunden, da derselbe mit Eisenchlorid keine Rotfärbung mehr gab.

Um die Constitution dieses Körpers aufzuklären, stellte Goldberg zunächst ein Brom- und Acetylderivat dar, und zwar waren nach seinen Analysen drei Bromatome respective drei Acetylgruppen in das Dehydrodibenzenylamidoxim ein-

[1]) G. Goldberg, Inaugural-Dissertation, Berlin, 1891.

getreten. Salzsäure spaltete die Substanz bei 160° in zwei Mol. Anilin auf ein Mol. des neuen Körpers, in Ammoniak und Kohlensäure. Beim Schmelzen mit Benzoilchlorid auf einer Asbestplatte wurde Benzanilid und Benzonitril erhalten. Beim Schmelzen mit Kali im Silbertiegel war deutlich Isonitrilgeruch wahrzunehmen. Erhitzen der Substanz über den Schmelzpunkt lieferte Kyaphenin, welches Goldberg durch Schmelzpunkt und Stickstoff - Bestimmung als hinreichend charakterisiert ansah. Hieraus glaubte derelbe schliessen zu dürfen, dass in einer Amidoximgruppe der vorliegenden Substanz sich ein Stickstoffatom zwischen Kern- und Seitenkette geschoben habe, während die andere Gruppe unversehrt geblieben sei. Ferner wurde durch Erhitzen des Tribromderivates mit Salzsäure auf 160° Dibromanilin statt Tribromanilin erhalten, was sich aber dadurch erklären liess, dass Tribomanilin mit Salzsäure bei 160° unter Bromabspaltung Dibromanilin giebt. Beim Schmelzen des Bromkörpers mit Benzoylchlorid wurden Dibrombenzanilid und Benzonitril als Reaktionsprodukte beobachtet, was gleichfalls als vollgültiger Beweis für die verschiedenartige Stellung der beiden Phenylgruppen geltend gemacht wurde. Zog man die indifferente Natur des neuen Körpers in Betracht, seine Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien selbst beim Kochen desgleichen auch gegen Reduktions- und Oxydationsmittel, so lag es wohl nahe, auf eine Ringbildung zu schliessen und folgende Formel stellte Goldberg als die allen Umsetzungen Rechnung tragende für seine Substanz auf:



Die Widersprüche, die sich in der Goldberg'schen Arbeit hinsichtlich der Einwirkung von Salzsäure und Benzoylchlorid auf Dehydrodibenzenylamidoxim und das Tribromderivat fanden, liessen bei der Seltsamkeit der Reaktion und der complicierten Formel des neuen Körpers es nötig erscheinen, in einer homologen Reihe diese Versuche behufs der Controle zu wiederholen. Von Herrn Professor Dr. Tie-

mann wurde mir daher die Aufgabe zu teil, die Einwirkung des Benzolsulfochlorides auf p-Tolenylamidoxim zu studieren.

Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf p-Tolenylamidoxim.

Ein inniges Gemenge von 15 g p-Tolenylamidoxim und 5,3 g geschmolzener und wieder gepulverter Soda wurde in 80 g Chloroform suspendiert und eine Lösung der äquimolekularen Menge Benzolsulfochlorid (17,65 g) in 40 g Chloroform allmählig unter Umschwenken hinzugegeben. Es trat sofort starke Erwärmung ein, die sich unter Umständen bis zum Siedepunkt des Chloroforms steigerte. Wenn die Reaktion nachgelassen, wurde noch $^1/_2$ bis 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, während welcher Zeit ein regelmässiger Strom Kohlensäure entwich; aus der Chloroformlösung setzte sich Chlornatrium ab. Das Chloroform wurde alsdann mittelst eines feuchten Luftstromes weggeblasen, und der Rückstand einen Tag unter zeitweiligem Umrühren an feuchter Luft stehen gelassen, wodurch die Ausbeute wesentlich erhöht wurde. Durch wiederholtes Auskocken mit Wasser konnte dem öligen Reaktionsprodukte ein in schönen Nadeln krystallisierender Körper entzogen werden. Dieser wurde zur völligen Reinigung in Benzol unter Zusatz von wenig Alkohol gelöst, und nach dem Filtrieren ein Teil des Benzols nebst dem Alkohol abdestilliert, wobei sich plötzlich der grösste Teil der gewünschten Verbindung ausschied. Durch Abkühlen wurde die Krystallisation vervollständigt, die so erhaltenen Blättchen abgesaugt und mit etwas Benzol gewaschen. Der Körper schmolz dann glatt bei 180°. Die Ausbeute an reinem Material betrug, seitdem nach dieser Vorschrift gearbeitet wurde, regelmässig 42—43 % an angewandtem Amidoxim. **Etwa 110 g Amidoxim kamen zur Verarbeitung.**

Der gefundene Körper entspricht in seinen physikalischen Eigenschaften und chemischen Reaktionen dem Goldberg'schen Dehydrodibenzenylamidoxim. Er ist leicht löslich in Alkohol

und Eisessig, mässig löslich in Benzol, Chloroform, Aether und heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. Aus Benzol mit wenig Alkohol krystallisierte er in Blättchen, aus Wasser in langen Nadeln. Er verbindet sich weder mit Säuren noch mit Alkalien, noch wurde er von diesen, wenigstens bei gewöhnlicher Concentration, beim Kochen zersetzt. Auch die Oximidgruppe war verschwunden, wie denn der Körper mit Eisenchlorid keine Rotfärbung mehr gab. Die Umsetzung musste also in demselben Sinne, wie Goldberg beobachtete, verlaufen sein, und hätten die Analysen auf die Formel C_{16} H_{18} N_4 O_2 stimmen müssen, welcher hypothetische Körper, wie folgt, zusammengesetzt ist;

Berechnet für C_{16} H_{18} N_4 O_2.

C_{16}	192	64,43 %
H_{18}	18	6,04 „
N_4	56	18,79 „
O_2	32	10,74 „
Summa:	298	100,00 %

Es wurden aber erhalten aus:

I. 0,2285 g Substanz 0,5337 g CO_2 und 0,1411 g H_2O
II. 0,2228 g Substanz 0,5221 g CO_2 und 0,1414 g H_2O
III. 0,2534 g Substanz 0,5975 g CO_2 und 0,1585 g H_2O
IV. 0,2584 g Substanz 0,6037 g CO_2 und 0,1611 g H_2O
V. 0,2127 g Substanz 0,5004 g CO_2 und 0,1341 g H_2O
VI. 0,3248 g Substanz 52,4 ccm feuchter Stickstoff bei 19,5° und 762,5 mm Barometerstand.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	63,70 %	63,91 %	64,31 %	63,71 %	64,16 %	—
H	6,86 „	7,05 „	6,95 „	6,93 „	7,00 „	—
N	—	—	—	—	—	18,88 %

Diese Zahlen weisen unzweideutig darauf hin, dass dem untersuchten Körper die gleiche procentische Zusammensetzung wie dem Amidoxim zukommt, von dem er sich jedoch in Löslichkeitsverhältnissen, Schmelzpunkt und Reaktionen zur Genüge unterscheidet.

Ber. für p-Tolenylamidoxim		
C_8	96	64,00 %
H_{10}	10	6,67 „
N_2	80	18,67 „
O	16	10,66 „
Summa:	150	100,00 %

Konnte somit vom Austritt eines Moleküles Wasserstoff aus zwei Molekülen Amidoxim nicht mehr die Rede sein, so war als nächste Frage die nach der Molekulargrösse zu beantworten. Auch bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult kam ich zu einem von den Goldberg'schen Versuchen abweichenden Resultate.

$$\text{I A (Depressionscoefficient)} = \frac{C \cdot L}{P \cdot 100}$$

$$\text{II M (Molekulargewicht)} = \frac{T}{A}$$

C = Depression, welche durch Pg Substanz in Lg Lösungsmittel hervorgerufen wird.

T = M . A = Molekulardepression (für Eisessig — 39).

I C = 3,659 — 3,545 = 0,114° C

Eisessig = L = 31,5 g

Substanz = P = 0,1376 g

II C = 3,656 — 3,493 = 0,163 ° C

L = 28,5 g

P = 0,1811 g

Hieraus berechnet sich für:

$C_{16}\ H_{20}\ N_4\ O_2$	$C_8\ H_{10}\ N_2\ O$	Gef.	
		I	II
300	150	148	152

Als Bruttoformel für den Körper gilt demnach $C_8\ H_{10}\ N_2\ O$, und es hatte nur eine Umlagerung stattgefunden. Welcher Art diese war, mussten weitere Forschungen geben, und wurde daher die Wiederholung der Goldberg'schen Versuche fortgesetzt.

Zersetzung des Umwandlungsproduktes mit Salzsäure.

1 g der zu untersuchenden Substanz wurde mit 4 g Salzsäure eine Stunde lang auf 160° erhitzt. Als Spaltungsprodukte

erhielt ich Ammoniak, Kohlensäure und p-Toluidin; letzteres führte ich durch Kochen mit Eisessig in p-Acettoluid über, welches ich durch den Schmelzpunkt (148°) charakterisierte.

Zersetzung mit Benzoylchlorid.

Auch die Spaltung mit Benzoylchlorid lieferte ein den Goldberg'schen Versuchen analoges Resultat. 2 g Substanz wurden mit der gleichen Menge Benzoylchlorid auf einer Asbestplatte zusammengeschmolzen, bis die Salzsäureentwickelung aufgehört hatte.

Nach dem Erkalten liess ich die Reaktionsmasse zur Zerstörung des überschüssigen Benzoylchlorides einige Zeit mit verdünnter Sodalösung stehen, welche ich dann durch Waschen mit Wasser entfernte. Durch Uebertreiben mit Wasserdampf wurde Benzonitril erhalten; der Rückstand war in der Hauptsache Benz-p-toluid. Zur Reinigung krystallisierte ich dasselbe aus verdünntem Alkohol um, löste es in Benzol und fällte mit Ligroin. Der Schmelzpunkt lag bei 155°.

Bei der Analyse gaben

I 0,1682 g Substanz 0,4728 g CO_2 und 0,0944 g H_2O

II 0,1184 g Substanz 7,4 ccm feuchten N bei 21° und 754 mm. Barometerstand.

	Ber. für $C_{14}H_{13}NO$		Gef.	
			I	II
C_{14}	168	79,62 %	79,21 %	—
H_{13}	13	6,16 „	6,44 „	—
N	14	6,64 „	—	7,05 %
O	16	7,58 „	—	—
Summa:	211	100,00 %		

Enthielt der Goldberg'sche Körper zwei durch ihre Stellung unterschiedene Phenylgruppen und entstammte das von jenem erhaltene Benzonitril dem Dehydrodibenzenylamidoxim, so musste bei diesem Versuche neben Benztoluid p-Tolunitril auftreten. Aber war denn nicht dieses Ergebnis vorauszusehen? Salzsäure spaltete die Substanz in p-Toluidin und Ammoniak, benzoylierte Salzsäure musste also Benztoluid und Benzamid geben oder vielmehr Benzonitril, da ja Wasser zur Benzamidbildung mangelte. Folgende Gleichungen stellen

also den thatsächlichen Reaktionsverlauf bei den Spaltungen mit Salzsäure und Benzoylchlorid dar.

$$C_8 H_{10} N_2 O + 2 H Cl + H_2 O = C O_2 + N H_4 Cl + C H_3 C_6 H_4 N H_2, H Cl$$

$$C_8 H_{10} N_2 O + 2 C_6 H_5 CO Cl = C O_2 + 2 H Cl + C_6 H_5 CN + CH_3 C_6 H_4 NHCO C_6 H_5.$$

Versuche zur Darstellung eines Acetylderivates.

Beim kurzen Schmelzen der Substanz mit der gleichen oder doppelten Menge Essigsäureanhydrid auf einer Asbestplatte trat allein teilweise Zersetzung ein und war ein Acetylderivat nicht zu isolieren. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkte Essigsäureanhydrid nicht ein, wie Schmelzpunkt und Stickstoff-Bestimmung zeigten.

0,1557 g Substanz gaben 26,5 ccm feuchten N bei 26° und 764 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_8 H_{10} N_2 O$	Gef.
N	18,67 %	18,97 %

Ein fassbares Acetylderivat konnte ich auch durch fünfstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Wasserbade nicht gewinnen, hingegen trat auch hier Spaltung ein und waren Ammoniak und p-Toluidin neben unverändertem Ausgangsmaterial mit Leichtigkeit nachzuweisen. Da möglicher Weise Eisessig gemässigter einwirkte, erhielt ich eine Essiglösung des Körpers acht Stunden lang in gelindem Sieden; das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser übergossen, mit Soda die Lösung annähernd neutralisiert und vom ausgeschiedenen Pulver abgesaugt.

Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle schmolzen die Krystalle (lange Nadeln) bei 148° und gemäss der Elementaranalyse hatte ich es mit p-Acettoluid zu thun.

I 0,1610 g Substanz gaben 0,4262 g CO_2 und 0,1125 g $H_2 O$.

II 0,2451 g Substanz gaben 21,8 ccm feuchten N bei 21,5 und 759,5 mm Barometerstand.

	Ber. für C^9 H_{11} NO		Gef. I	II
C_9	108	72,47 %	72,20 %	—
H_{11}	11	7,39 „	7,76 „	—
N	14	9,40 „	—	10,08 %
O	16	10,74 „	—	—
Summa:	149	100,00 %		

Aus dem Filtrate wurde durch Natronlauge Ammoniak in reichlicher Menge in Freiheit gesetzt. Als Spaltungsprodukte waren somit den Zersetzungen mit Salzsäure und Benzoylchlorid analog p-Acettoluid und Ammoniak erhalten worden.

Behandlung mit Jodmethyl.

Jodmethyl war sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei 100° allein und unter Zuhülfenahme von Natriummethylat ohne alle Einwirkung, wie Schmelzpunkt und Stickstoffbestimmung ergaben.

Aus 0,2054 g Substanz wurden erhalten 33,9 ccm feuchter Stickstoff bei 23° und 759 mm Barometerstand.

	Ber. für C_{10} H_8 N_2 O	Gef.
N	18,67 %	18,58 %

Nitrosoderivat.

Mit Natriumnitrit versetzt gab die Eisessiglösung der untersuchten Substanz ein Nitrosoderivat, das mit Wasser ausgefällt werden konnte. Aus seiner Auflösung in Aether blieb es beim Verdunsten dieses in langen gelben Nadeln zurück, die sich aber so schnell an der Luft zersetzten, dass eine Analyse unmöglich erschien. Dagegen konnte die Liebermann'sche Nitrosoreaktion unschwer erhalten werden. In alkoholischer wie auch ätherischer Lösung rief salpetrige Säure weitgehende Zersetzung hervor und war im letzteren Falle nur p-Kresol mit Sicherheit durch die Blaufärbung, die selbiges mit Eisenchlorid giebt, nachzuweisen.

Zersetzung der Substanz durch Erhitzen über den Schmelzpunkt.

Durch einstündiges Erhitzen der Substanz auf 200° nach Goldberg's Vorgange konnte ich kein einheitliches Umsetzungsprodukt gewinnen, dagegen führte alsbald trockene Destilla-

tion zum Ziele. Unter starker Ammoniakentwickelung ging ein schon im Kühlrohr des Fraktionierkölbchens erstarrender Körper über, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bei 260° schmelzende Nadeln gab, deren Analyse auf die Formel C_{15} H_{16} N_2 O hinwies.

I 0,1533 g Substanz gaben 0,4203 g CO_2 und 0,0970 g H_2 O.

II 0,1579 g Substanz gaben 16,9 ccm feuchten N bei 23° und 754,5 mm Barometerstand.

	Ber. für C_{15} H_{16} N_2 O		I	Gef. II
C_{15}	180	75,00 %	74,77 %	—
H_{16}	16	6,67 „	7,03 „	—
N_2	28	11,67 „	—	11,97 %
O	16	6,66 „	—	—
Summa:	240	100,00 %		

Kyatolin, das nach Goldberg's Angaben zu erhalten war, hat die folgende Zusammensetzung:

	Ber. für C_{24} H_{21} N_3	
C_{24}	288	82,05 %
H_{21}	21	5,98 „
N	42	11,97 „
Summa:	351	100,00 %

Aufstellung der Formel und Reaktionsverlauf.

Aus diesen Versuchen erhellt zur Genüge, dass sich ein Stickstoffatom zwischen Kern und Seitenkette geschoben hat, wie denn bei den Spaltungen verschiedentlich der Rest CH_3 C_6 H_4 NH auftrat. Die Anwesenheit der Gruppe NH_2 ist durch Abspaltung von Ammoniak und durch das Entstehen von Benzonitril beim Erhitzen mit Benzoylchlorid bewiesen. Für das Vorhandensein einer Imidgruppe spricht die Bildung eines Nitrosoderivates, und dass die Stickstoffatome nicht beide am Benzolkern haften, ergiebt sich aus dem Umstande, dass niemals Diamine erhalten wurden. Getrennt können dann beide Stickstoffatome nur sein durch den allein noch übrigen Atomcomplex CO, welcher als Kohlen-

säure bei der Spaltung mit Salzsäure mir durch die Hände gegangen ist.

Somit ist als die allen Reaktionen Geltung tragende Formel aufzustellen:

$$p\ CH_3\ C_6\ H_4\ NHCO\ NH_2$$

und der untersuchte Körper ist mit p-Tolylharnstoff identisch. Und in der That zeigt p-Tolylharnstoff, wie solcher zur Controle aus p-Toluidinchlorhydrat und Kaliumisocyanat dargestellt wurde, die gleichen physikalischen Eigenschaften und chemischen Reaktionen wie das Umsetzungsprodukt des Amidoxims. Wie dieses schmilzt er bei 180°, giebt dieselben Krystallformen, zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, widersteht der Einwirkung verdünnter Säuren und Alkalien selbst beim Kochen, giebt mit salpetriger Säure in Eisessig lösung ein Nitrosoderivat, das in Krystallform und Verhalten zu Lösungsmitteln völlig mit dem aus dem Umsetzungsprodukte dargestellten sich deckt. Bei der trockenen Destillation geht er unter Entwickelung von Ammoniak und Kohlensäure in p-Ditolylharnstoff über[1]). An der Identität beider Körper kann somit kein Zweifel mehr aufkommen.

Was die Umsetzung anbetrifft, so schliesst sich dieselbe eng an die Arbeiten von E. Beckmann, Hantsch und Werner, V. Meyer und Warrington (und Wege) an, deren Inhalt oben ausführlicher wiedergegeben ist. Den Reaktionsverlauf würden also folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$1)\quad 2\ CH_3\ C_6\ H_4\ C\begin{cases}=NOH\\ -NH_2\end{cases} + 2\ C_6\ H_5\ SO_2\ Cl$$

$$+ Na_2\ CO_3 = 2\ Na\ Cl + CO_2$$

$$+ 2\ CH_3\ C_6\ H_4\ N = C\begin{cases}-OSO_2\ C_6\ H_5\\ -NH_2\end{cases}$$

$$2)\quad CH_3\ C_6\ H_4\ N = C\begin{cases}-OSO_2\ C_6\ H_5\\ -NH_2\end{cases} + H_2\ O =$$

$$CH_3\ C_6\ H_4\ NHCONH_2 + C_6\ H_5\ SO_3\ H.$$

Die Benzolsulfonsäure wurde ohne Schwierigkeit in den Mutterlaugen des p-Tolylharnstoffs durch Ueberführen in Benzolsulfamid nachgewiesen. Nebenbei fanden sich be-

[1]) Sell, Ann. 126, 161.

trächtliche Mengen p-Toluidin, Ammoniak und zuweilen auch unzersetztes Amidoxim vor, welch Letzteres nach seiner Reinigung, die durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Ligroin vervollständigt wurde, durch die Rotfärbung mit Eisenchlorid ich als solches charakterisierte.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p-Tolenylamidoxim.

Vergleicht man diese Versuche mit den Beckmann'schen Arbeiten, so stand zu erwarten, dass auch Phosphorpentachlorid in gleicher Weise die Amidoxime wie die Ketoxime umlagere. Als daher äquimoleculare Mengen p-Tolenylamidoxim und Phosphorpentachlorid in absoluten Aether eingetragen wurden, fand eine deutlich wahrnehmbare Wärmeentwickelung statt; doch trat die gewünschte Umsetzung nur langsam und unvollständig ein, da an eine innige Mischung nicht zu denken war. Stellenweise war jedoch die Einwirkung eine überaus heftige und, als das Reaktionsprodukt unter Umrühren in viel Wasser gegossen und damit geschüttelt wurde, ging nur wenig p-Tolylharnstoff in selbiges über. Beim Eindampfen krystallisierte dieser aus und wurde durch den Schmelzpunkt (180°) als solcher gekennzeichnet Die Hauptmenge des Amidoxims war gespalten und beträchtliche Quantitäten p-Tolunitril fanden sich in der Aetherlösung vor.

m-Brom-p-Tolylharnstoff.

Nachdem auf diese Weise der Reaktionsverlauf und die Constitution des Körpers aufgeklärt war, blieb mir noch übrig, die Einwirkung von Brom auf p-Tolylharnstoff und die aus dem Bromkörper durch Erhitzen mit Salzsäure wie auch mit Benzoylchlorid erhaltenen Spaltungsprodukte zu studieren. Fügt man Brom zur Eisessiglösung des p-Tolylharnstoffs, bis ein Tropfen der rotgelben Flüssigkeit bei Wasserzusatz nicht mehr farblos wird, fällt das Reaktionsprodukt mit Wasser, saugt ab, wäscht gut aus und krystallisiert es aus verdünntem Alkohol ev. unter Zusatz von Tier-

kohle um, so erhält man geradezu kein reines Bromprodukt. Die verschiedenen Krystallisationen wichen, obschon in der Schmelztemperatur (176—178°) übereinstimmend, im Bromgehalte um mehrere Procente von einander ab, und waren die zuerst ausgeschiedenen Mengen bromreicher. Durch systematische fraktionierte Krystallisation gelang es mir endlich, eine reine Substanz vom glatten Schmelzpunkt 184,5° (unc.) zu isolieren, die nach der Analyse Monobrom-p-tolylharnstoff war.

I 0,2321 g Substanz gaben 0,3574 g CO_2 und 0,0871 g H_2O.

II 0,1757 g Substanz gaben 0,1453 g Ag Br 0,0618 g Br.

III 0,2085 g Substanz gaben 22 ccm feuchten N bei 20° und 759 mm Barometerstand.

Hieraus berechnet sich für

Monobrom-p-tolylharnstoff

		Ber.	Gef.		
			I	II	III
C_8	96	41,92 %	41,99 %	—	—
H_9	9	3,93 „	4,17 „	—	—
Br	80	34,94 „	—	35,19 %	—
N_2	28	12,23 „	—	—	12,05 %
O	16	6,98 „	—	—	—
Summa:	229	100,00 %.			

Auf Grund obiger Stickstoffbestimmung war die Substanz noch einmal unter Verwerfung der zuerst ausgeschiedenen Mengen umkrystallisiert worden. Der Körper ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in Benzol und Alkohol, aus welchem Letzteren er in Nadeln erhalten wird. Bei der Digestion mit Salzsäure bei 160° wurde er in Ammoniak, Kohlensäure und m-Brom-p-toluidin vom Siedepunkte 240° gespalten, wie nachstehende Zahlen beweisen.

I 0,2159 g Substanz gaben 0,3586 g CO_2 und 0,0755 g H_2O.

II 0,1419 g Substanz gaben 0,1420 g Ag Br = 0,06043 g Br.

III 0,2386 g Substanz gaben 15,8 ccm feuchten N bei 20° und 754 mm Barometerstand.

Ber. für $^{1}CH_3$ C_6 H_3 ^{3}Br $^{4}NH_2$			Gef.		
			I	II	III
C_7	84	45,16%	45,30%	—	—
H_8	8	4,30%	4,31%	—	—
Br.	80	43,01%	—	42,58%	—
N	14	7,53%	—	—	7,57%
Summa:	186	100,00%			99,76%

Durch das Auftreten des bekannten m-Brom-p-toluidins ist auch festgestellt, dass im Bromtolylharnstoff das Bromatom zur Methylgruppe in m-Stellung sich befindet.

Spaltung des m-Brom-p-tolylharnstoffes mit Benzoylchlorid.

2 g Bromtolylharnstoff wurden mit der gleichen Menge Benzoylchlorid auf einer Asbestplatte zusammengeschmolzen, bis die Salzsäureentwickelung aufgehört hatte, und wie schon bei der Zersetzung des Tolylharnstoffes wurde das stark nach Benzonitril riechende Reaktionsgemisch mit Sodalösung und dann mit Wasser behandelt. Der Rückstand wurde aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert; zur Entfernung von unzersetztem Bromtolylharnstoff wurde die ausgeschiedene Krystallmasse mit einer ungenügenden Menge Ligroin ausgezogen und die beim Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibenden Krusten nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei lanzettenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 148,5° (unc.) erhalten wurden. Nach der Analyse war es

Benz-m-brom-p-toluid.

I 0,1765 g Substanz gaben 0,3745 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.

II 0,1632 g Substanz gaben 0,1047 g Ag Br = 0,04455 g Br.

III 0,1375 g Substanz gaben 5,75 ccm feuchten N bei 18° und 760,5 mm Barometerstand.

	Ber. für		Gef.		
$^{1}CH_3$ C_6 H_3 ^{3}Br ^{4}NH COC_6 H_5			I	II	III
C_{14}	168	57,93%	57,86%	—	—
H_{12}	12	4,14%	4,29%	—	—
Br	80	27,58%	—	27,30%	—
N	14	4,83%	—	—	4,83%
O	16	5,52%	—	—	—
Summa:	290	100,00%			

Das Benz-m-brom-p-toluid ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Ausser der schon oben constatierten Abweichung zwischen den von G. Goldberg und mir erhaltenen Resultaten, die prozentische Zusammensetzung und Moleculargrösse des Umwandlungsproduktes des Amidoxims betreffend, haben sich im Laufe der Untersuchung noch weitere Differenzen herausgestellt. Statt Kyatolin hatte ich bei der trockenen Destillation Ditolylharnstoff erhalten. Durch Einwirkung von Brom kam ich zu Bromtolylharnstoff, der bei den Spaltungen mit Salzsäure und Benzoylchlorid nicht Dibromtoluidin und Dibrombenztoluid, wie nach Goldberg's Forschungen zu erwarten stand, sondern Monobromderivate lieferte. Diese Widersprüche zwischen beiden Arbeiten forderten auf, die Goldberg'schen Versuche selbst zu wiederholen d. h. mit dem Benzenylamidoxim zu operieren. Bei der Beschreibung der einzelnen Versuche will ich zugleich eine Erklärung, wie Goldberg zu abweichenden Resultaten kommen konnte, zu geben versuchen.

Einwirkung des Benzolsulfochlorides auf Benzenylamidoxim.

In gleicher Weise wie bei der Verarbeitung des p-Tolenylamidoxims liess ich äquimolekulare Mengen Benzenylamidoxim (13,6 g), trockene Soda (5,3 g) und Benzolsulfochlorid (17,65 g) in Chloroform auf einander einwirken und beendigte die Reaktion durch $^1/_2$—1stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Das Chloroform wurde verjagt und der Rückstand nach 24stündigem Stehen an feuchter Luft mit

Wasser ausgekocht. Die aus der wässerigen Lösung sich abscheidenden Nadeln wurden durch Krystallisation aus Benzol unter Zusatz von Alkohol gereinigt und schmolzen dann bei 147°. Die Ausbeute betrug auch in diesem Falle 43 % des angewandten Amidoxims, von dem nach und nach 60 g verarbeitet wurden. In den Mutterlaugen liess sich neben Benzolsulfosäure Anilin, Ammoniak und zuweilen auch unverändertes Benzenylamidoxim nachweisen. Auch hier bleibt ein Öl ungelöst, auf welches ich noch später zurückkommen werde. In seinen Löslichkeitsverhältnissen stimmt der gefundene Körper vollständig mit dem Goldberg'schen Dehydrodibenzenylamidoxim überein. Er ist leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser, mässig löslich in Benzol, Äther und Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin. Ebenso zeigte er die gleiche Indifferenz gegen Säuren, Alkalien und Eisenchlorid. Die Reaktion konnte also nicht anders, als Goldberg beobachtete, verlaufen sein. Aus der Analyse ging hervor, dass die Umsetzung der des p-Tolenylamidoxims entspricht, d. h. dass sich Phenylharnstoff gebildet hatte, dem denn auch der untersuchte Körper in allen Stücken glich.

I 0,2272 g Substanz gaben 0,5134 g CO_2 und 0,1240 g H_2O.

II 0,2008 g Substanz gaben 36,8 ccm feuchten N bei 19° und 761,5 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_6H_5NHCONH_2$		Gef. (Pinnow)	
			I	II
C_7	84	61,76 %	61,70 %	—
H_8	8	5,88 %	6,06 %	—
N_2	28	20,59 %	—	21,10 %
O	16	11,77 %	—	—
Summa:	136	100,00 %		

	(Goldberg)		
	I	II	III
C	62,07 %	—	—
H	5,70 %	—	—
N	—	20,89 %	21,13 %
O	—	—	—

Acetylphenylharnstoff.

Auf einen Beobachtungsfehler sind gleichfalls die bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult und die bei der Analyse des Acetylderivates erhaltenen, von der Theorie abweichenden Zahlen zurückzuführen. Stimmte doch der von Goldberg für sein Acetylderivat angegebene Schmelzpunkt (182—83°) mit dem des Acetylphenylharnstoffes überein, welchen Creath[1]) aus Phenylharnstoff und Diphenylguanidin durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, Kühn[2]) durch Addition von Carbanil zu Acetamid dargestellt hat. Da ich durch Schmelzen von Phenylharnstoff mit Essigsäureanhydrid auf einer Asbestplatte nach Goldberg's Vorgange infolge Spaltung des Phenylharnstoffes kein genügendes Analysenmaterial erhalten konnte, erhitzte ich 2 g Phenylharnstoff mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid eine Stunde lang im Wasserbade, digerierte mit Sodalösung, dann mit Wasser und krystallisierte zur Entfernung unveränderten Phenylharnstoffs und von Acetanilid mehrmals aus gewöhnlichem Alkohol um, bis das Produkt den gewünschten Schmelzpunkt (182—83° zeigte. Die bei der Analyse erhaltenen Werte stimmen auf

Acetylphenylharnstoff.

I 0,2194 g Substanz gaben 0,4877 g CO_2 und 0,1160 g H_2O.

II 0,2801 g Substanz gaben 38,7 ccm feuchten N bei 21,5° und 772 mm Barometerstand.

	Ber. für		Gef. (Pinnow)	
$C_7H_7N_2O$		(C_2H_3O)	I	II
C_9	108	60,67%	60,62%	—
H_{10}	10	5,62%	5,87%	—
N_2	28	15,73%	—	15,95%
O_2	32	17,98%	—	—
Summa:	178	100,00%		

[1]) Ber. 8, 1181.
[2]) Ber. 17, 2882.

	(Goldberg) I	II
C	61,08%	—
H	5,88%	—
N	—	14,03%
O	—	—

Spaltung des Phenylharnstoffes mit Salzsäure und mit Benzoylchlorid.

Die Behandlung des Phenylharnstoffes mit Salzsäure bei 160° und die mit Benzoylchlorid lieferte in der von Goldberg angegebenen Weise Anilin, Ammoniak und Kohlensäure im ersteren, Benzanilid (Schm. P. 159°) und Benzonitril im letzteren Falle als Spaltungsprodukte. Es sei hier der Uebersichtlichkeit halber, und da jetzt die Constitutionsformel des Umwandlungsproduktes bekannt ist, den in Bruttoformeln bei der Zerlegung des p-Tolylharnstoffes angegebenen Gleichungen die Reaktionsgleichung der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylharnstoff beigesellt.

$$C_6 H_5 NHCO NH_2 + 2 C_6 H_5 CO Cl =$$
$$C_6 H_5 NHCO C_6 H_5 + C_6 H_5 CN + CO_2 + 2 H Cl$$

Das bei der Digestion mit Salzsäure erhaltene Anilin habe ich durch seine Färbungen mit Chlorkalk, mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure und durch sein schwerlösliches Sulfat charakterisiert. Die Reinigung des Benzanilides bereitete mir unerwartete Schwierigkeiten. Nachdem ich dasselbe aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, dann zur Trennung von Benzonitril in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt hatte, musste ich es noch in wenig heissem Alkohol lösen und mit viel heissem Wasser fällen, schnell absaugen und mit heissem Wasser waschen, um den auch hier wie bei den analogen Reaktionen hartnäckig anhaftenden unzersetzten Harnstoff zu entfernen. Bei der Analyse gaben dann

I 0,1977 g Substanz 0,5704 g CO_2 und 0,1004 g H_2O.
II 0,1581 g Substanz 10,7 ccm feuchten N bei 23,5° und 754 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_6H_5NHCOC_6H_5$		Gef. I	II
C_{12}	156	79,19%	78,69%	—
H_{11}	11	5,58%	5,64%	—
N	14	7,11%	—	7,54%
O	16	8,12%	—	—
Summa:	197	100,00%		

Zersetzung des Phenylharnstoffes durch Erhitzen auf 160° C.

Beim Erhitzen des Phenylharnstoffes auf 200° glaubte G. Goldberg Kyaphenin erhalten zu haben und stützte seine Behauptung auf Schmelzung und Stickstoffbestimmung und die freilich nur scheinbare Fähigkeit der Substanz, sich unzersetzt zu verflüchtigen. Wie aber A. W. von Hofmann gezeigt hat, spaltet sich Phenylharnstoff schon beim Erhitzen auf 150° in Diphenylharnstoff, Ammoniak und Kohlensäure. (Der zunächst abgespaltene Harnstoff erleidet weitere Zersetzung). Ersteren hatte somit Goldberg offenbar für Kyaphenin gehalten. Nun schmilzt Kyaphenin bei 231°, Diphenylharnstoff bei 236°, Goldberg giebt als Schmelzpunkt 232° an. Als ich daher 2 g Phenylharnstoff auf 160° erhitzte, bis die anfänglich geschmolzene Masse grösstenteils wieder erstarrt war und die Ammoniakentwickelung aufgehört hatte (circa 1 Stunde), und das Reaktionsprodukt aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle mehrmals umkrystallisierte, schmolzen die Krystalle bei 234,5° (unc.). Hier seien nun die Analysen zusammengestellt wie auch die prozentische Zusammensetzung von Diphenylharnstoff und Kyaphenin.

I Aus 0,1966 g Substanz erhielt ich 0,5270 g CO_2 und 0,1057 g H_2O.

II Aus 0,1270 g Substanz erhielt ich 15,4 ccm feuchten N bei 20° und 754 mm Barometerstand.

	Ber. für Kyaphenin $C_{21}H_{15}N_3O$		Gef (Goldberg)
C_{21}	252	81,56%	—
H_{15}	15	4,85%	—
N_3	42	13,59%	13,35%
Summa:	309	100,00%	

	Ber. für Diphenylharnstoff		Gef. (Pinnow) I	II
C_{13}	156	73,58%	73,11%	—
H_{12}	12	5,66%	5,97%	—
N_2	28	13,21%	—	13,49%
O	16	7,55%	—	—
Summa:	212	100,00%		

Es ist also die Reaktion in gleicher Weise verlaufen wie bei der trockenen Destillation des p-Tolylharnstoffes, d. h. es hat sich Diphenylharnstoff gebildet. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung hätte Goldberg bei der weitaus verschiedenen Zusammensetzung von Diphenylharnstoff und Kyaphenin auf seinen Irrtum aufmerksam machen müssen. Nun zersetzt sich freilich Diphenylharnstoff[1]), wenn man unnötig bei dieser Reaktion die Temperatur steigert, zum Teil in Triphenylguanidin, Anilin und Kohlensäure, und hält es dann schwer auf Diphenylharnstoff stimmende Zahlen zu bekommen.

p-Bromphenylharnstoff.

Bei der Darstellung des Bromkörpers begegnete ich den gleichen Schwierigkeiten, die mir schon die Gewinnung des m-Brom-p-Tolylharnstoffes bereitet hatte. Wie dort bildete sich, wenn man Brom zur Eisessiglösung des Phenylharnstoffes gab, bis ein Tropfen der rotgelben Flüssigkeit mit wenig Wasser hellgelb gefärbt blieb, Dibromphenylharnstoff neben Monobromphenylharnstoff, und nur systematische Fraktionierung aus verdünntem Alkohol führte zum Ziele. Mit einem solchen Gemenge hatte jedenfalls auch Goldberg zu thun, das durch sogar wiederholte einfache Umkrystallisation aus Alkohol nicht zu trennen war. Bei der Analyse gaben

I 0,1975 g Substanz 0,2809 g CO_2 und 0,0613 g H_2O.
II 0,1547 g Substanz 0,1342 g Ag Br 0,051706 g Br.
III 0,2031 g Substanz 23,2 ccm feuchten N bei 20° und 765 mm Barometerstand.

[1]) Merz, Weith, Zeitschrift f. Chem. 1869, 585; Barr, Ber. 19, 176.

	Ber. für		Gef.		
$C_6 H_4$ Br NH $CONH_2$			I	II	III
C_7	84	39,07%	38,79%	—	—
H_7	7	3,26%	3,47%	—	—
Br	80	37,21%	—	36,91%	—
N_2	28	13,02%	—	—	13,15%
O	16	7,44%	—	—	—
Summa:	215	100,00%			

Der p-Bromphenylharnstoff (die Stellung des Bromatoms geht aus der Constitution der unten zu besprechenden, bekannten Spaltungsprodukte hervor) reiht sich in seinen Löslichkeitsverhältnissen an den Bromtolylharnstoff an. Wie dieser ist er unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, aus welchem letzteren er in silberglänzenden Nadeln erhalten wird. Diese schmelzen noch nicht bei 260°, sondern bräunen sich nach vorherigem langsamen Sintern, was Zersetzung der Substanz andeutet.

Spaltung des Bromphenylharnstoffes mit Salzsäure.

Bei einstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 160° (3 Teile Salzsäure von 1,126 sp. G. auf 1 Teil Harnstoff) wird der Bromphenylharnstoff in p-Bromanilin, Ammoniak und Kohlensäure zerlegt. Aus dem Röhreninhalte wurde durch Alkali das Bromanilin in Freiheit gesetzt, mit Wasserdampf übergetrieben, abgesaugt, gewaschen mit Wasser und im Exsiccator getrocknet. Es schmolz dann bei 60—61°. Bei der Analyse erhielt ich aus

I 0,2424 g Substanz 0,3692 g CO_2 und 0,0783 g H_2O.

II 0,2294 g Substanz 0,2401 g Ag Br = 0,10598 g Br.

III 0,0962 g Substanz 7,25 ccm feuchten N bei 22° und 754 mm Barometerstand.

Hieraus ergeben sich die Zahlenwerte für

p-Bromanilin.

	Ber. für $C_6 H_4 Br N H_2$			Gef. II	III
C_6	72	41,86%	41,54%	—	—
H_6	6	3,49%	3,59%	—	—
Br	80	46,51%	—	46,20%	—
N	14	8,14%	—	—	8,46%
Summa:	172	100,00%			99,79%

Bei Anwendung einer grösseren Säuremenge, sowie bei längerem und stärkerem Erhitzen wird Monobromanilin*) in Dibromanilin und Anilin verwandelt. Dieser Umstand wird neben der Anwesenheit von Dibromphenylharnstoff Ursache sein, weshalb Goldberg nur Dibromanilin fasste. Anilin konnte ich in der vom Bromanilin abgesaugten Flüssigkeit auf keinen Fall nachweisen. Jene secundäre Reaktion war demnach bei meinen Versuchen nicht eingetreten.

Spaltung des Bromphenylharnstoffes mit Benzoylchlorid.

2 g Bromphenylharnstoff wurden mit der gleichen Menge Benzoylchlorid auf einer Asbestplatte zusammengeschmolzen, bis die Salzsäureentwickelung aufgehört hatte und in üblicher Weise das Reaktionsprodukt weiter verarbeitet. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, dann aus Benzol und Ligroin schmolzen die Nadeln bei 201° (unc.) und waren somit, was auch nachstehende Analyse bewies,

Benz-p-bromanilid.

I 0,2516 g Substanz gaben 0,5183 g CO_2 und 0,0881 g H_2O.

II 0,1583 g Substanz gaben 0,1103 g Ag Br = 0,046936 g Br.

III 0,1822 g Substanz gaben 8,6 ccm feuchten N bei 21° und 757 mm Barometerstand.

*) Fittig, Büchner, Ann. 188, 23.

	Ber. für		Gef.		
$C_6H_4BrNHCOC_6H_5$			I	II	III
C_{13}	156	56,53%	56,18%	—	—
H_{10}	10	3,62%	3,89%	—	—
Br	80	28,99%	—	29,66%	—
N	14	5,07%	—	—	5,35%
O	16	5,80%	—	—	—
Summa:	276	100,00%			

Nur durch das Vorhandensein von Dibromphenylharnstoff lässt sich erklären, dass Goldberg Dibrombenzanilid statt des Monobromkörpers erhielt.

Nach dieser Wiederholung der Goldberg'schen Arbeit, bei der ich nur die in Frage kommenden Versuche berücksichtigt habe, sind die Widersprüche, die sich in jener Arbeit fanden, aufgeklärt. Es mag noch erwähnt werden, dass Phenylharnstoff, den ich zur Controle aus Kaliumisocyanat und Anilinchlorhydrat darstellte, auch in seinem Brom und Acetylderivat und in den Spaltungsprodukten völlig mit dem aus Benzenylamidoxim erhaltenen übereinstimmte.

Einwirkung des Benzolsulfochlorides auf Phenyläthenylamidoxim.

Um endlich nachzuweisen, dass diese Reaktion allgemeiner Natur sei, habe ich auch das Phenyläthenylamidoxim in den Kreis meiner Betrachtungen gezogen. Je 15 g Amidoxim wurden mit 5,3 g trockener Soda innig gemengt, in 80 g Chloroform suspendiert und 17,65 g Benzolsulfochlorid, in 40 g Chloroform gelöst, unter Umschwenken hinzugegeben. Nachdem die Reaktion durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendet war, wurde das Chloroform weggeblasen, und die zurückbleibende krystallinische Masse zwei- bis dreimal mit siedendem Wasser ausgezogen. Aus dem Filtrate schieden sich nach dem Einengen kleine Quantitäten einer in langen Nadeln krystallisierenden Substanz aus, die nach der bekannten Reinigung mit Benzol und Alkohol bei 148° schmolzen. Es lag der zu erwartende Benzylharnstoff vor, wie folgende Analyse darthut.

I 0,2119 g Substanz gaben 0,4950 g CO_2 und 0,1322 g H_2O.

II 0,2052 g Substanz gaben 33,7 ccm feuchten N bei 24° und 757,5 mm Barometerstand.

	Ber. für		Gef.	
$C_6H_5CH_2NHCONH_2$			I	II
C_8	96	64,00%	63,83%	—
H_{10}	10	6,67%	6,93%	—
N_2	28	18,67%	—	18,35%
O	16	10,66%	—	—
Summa:	150	100,00%		

Wie in Zusammensetzung und Schmelzpunkt stimmte der untersuchte Körper auch in seinem Verhalten zu Lösungsmitteln und zu Säuren und Alkalien mit Benzylharnstoff überein. Die Identität der Körper ist also bewiesen.

Phenyläthenylamidoximbenzolsulfonsäureester.

Doch nur 8% des angewandten Amidoxims wurden regelmässig, so oft auch der Versuch wiederholt wurde, an Benzylharnstoff erhalten. Dagegen traten grössere Mengen eines schwefelhaltigen Körpers auf. Derselbe wurde in wechselnder Quantität, doch jedesmal so reichlich erhalten, dass er als das Hauptprodukt der Reaktion angesehen werden kann. Zur Reinigung wurde die Substanz in möglichst wenig Alkohol gelöst, und mit Hülfe eines Heisswassertrichters die Lösung filtriert. Aus dem Filtrate schieden sich harte, diamantglänzende Krystalle ab, die, wenn noch nicht farblos, nochmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Kochen mit Tierkohle ist zu verwerfen, da auch in alkoholischer Lösung die Substanz, wenigstens im unreinen Zustande, leicht zersetzt wird. So hielt es denn überhaupt schwer, reines Analysenmaterial zu gewinnen. Selbst beim Stehen im Exsiccator, ja auch im Pulverglase trat Ausscheidung kleiner, schwarzer Partikelchen und endlich Braunfärbung der ganzen, selbst völlig gereinigten Substanz ein. Bei der Schmelzpunktbestimmung bräunte sich der Körper bei 116° und schmolz langsam zwischen 120 und 125°. Wenn aber die Schwefel-

säure auf 118° vorgewärmt wurde und dann das Thermometer mit Schmelzpunktbestimmungsröhrchen und Substanz eingesenkt, erfolgte bei 124,5° glattes Schmelzen. Der Analyse nach lag der Phenyläthenylamidoximbenzolsulfonsäureester vor. Es wurden erhalten:

I aus 0,2489 g im Exsiccator getrockneter Substanz 0,5274 g CO_2 und 0,1197 g H_2O,

II aus 0,2378 g Substanz 0,5031 g CO_2 und 0,1004 g H_2O,

III aus 0,2466 g Substanz 20,1 ccm feuchter N bei 20° und 772 mm Barometerstand,

IV aus 0,1838 g Substanz 0,1493 g Baryumsulfat = 0,020505 g Schwefel.

Berechnet für $C_6H_5CH_2C(NH_2) = NO SO_2 C_6H_5$

C_{14}	168	57,93%
H_{14}	14	4,83%
N_2	28	9,66%
S	32	11,03%
O_3	48	16,55%
Summa:	290	100,00%

	Gef.			
	I	II	III	IV
C	57,95%	57,70%	—	—
H	5,32%	4,69%	—	—
N	—	—	9,48%	—
S	—	—	—	11,15%
O	—	—	—	—

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin, Äther und Wasser. Doch wird er bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt und geht dann in Lösung. Ammoniak und Benzolsulfonsäure waren neben anderen Substanzen leicht unter den Zersetzungsprodukten nachzuweisen. Zersetzt wurde der Körper auch durch Kochen mit Säuren oder Alkalien. Concentrierte Schwefelsäure löste ihn in der Kälte jedenfalls ohne völlige Zersetzung zu bewirken; beim Erwärmen im Wasserbade

wurde er dagegen in seine Bestandtheile, Phenyläthenylamidoxim und Benzolsulfonsäure zerlegt. Bei Wasserbadhitze war der Ester nicht zu trocknen; auch die im Exsiccator völlig getrocknete Substanz gab allmählig Wasser ab und bräunte sich, um sich dann unter heftigem Aufschäumen und Entwickelung stechend riechender Dämpfe in ein rotes bis braunes Harz zu verwandeln, dem einen krystallisierten Körper zu entziehen mir nicht gelingen wollte. Beim Erhitzen mit Wasser unter Druck wurde der Körper in gleicher Weise wie beim Kochen gespalten, und nur ganz geringe Mengen von bei 160° (in nicht völlig reinem Zustande) schmelzenden Nadeln sind bei zweistündigem Erhitzen auf 160—180° erhalten worden, freilich neben beträchtlicher Ausscheidung von Harz. In Benzol und Alkohol waren dieselben leicht, in Ligroin und heissem Wasser schwer löslich, in kaltem so gut wie unlöslich. Säuren und Alkalien wirkten nicht ein auf die Krystalle. Beim Erhitzen auf 130° blieben auch diese aus. So waren denn die Versuche, aus dem Phenyläthenylamidoximbenzolsulfonsäureester unter Abspaltung der Elemente eines Moleküles Wasser einen azoximartigen Körper darzustellen, seither nicht von Erfolg gekrönt.

Umwandlungsprodukt des p-Tolenylamidoximbenzolsulfonsäureesters.

Dafür begegnete ich bei der Reaktion zwischen p-Tolenylamidoxim und Benzolsulfochlorid einer in Zusammensetzung und chemischem Verhalten den Azoximen entsprechenden Substanz. Löste man das nach dem Auskochen der Reaktionsmasse mit Wasser zurückbleibende Harz in wenig absolutem Alkohol, verdunstete denselben zum grössten Teil, nahm wieder mit warmem, absolutem Alkohol auf und wiederholte ev. diese Operation zur völligen Entfernung des Wassers, so schied sich beim Abkühlen mit Eis und Kochsalz ein krystallinisches Pulver aus, das nach dem Absaugen und Abpressen durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in langen, seideglänzenden Nadeln erhalten wurde, die ohne Zersetzung bei 89° schmolzen. In Benzol, Chloroform,

Äther und heissem Alkohol ist der Körper leicht löslich, mässig löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser. Bei der Analyse gaben:

I 0,2089 g Substanz 0,4773 g CO_2 und 0,0890 g H_2O,
II 0,2353 g Substanz 0,5339 g CO_2 und 0,1001 g H_2O,
III 0,2777 g Substanz 25,9 ccm feuchten N bei 28,5° und 758,5 mm Barometerstand,
IV 0,1517 g Substanz 0,1274 g Baryumsulfat = 0,017497 g Schwefel.

	Ber. für			Gef.			
$C_{14}H_{12}N_2SO_2$				I	II	III	IV
C_{14}	168	61,76%		62,26%	61,91%	—	—
H_{12}	12	4,41%		4,73%	4,73%	—	—
N_2	28	10,29%		—	—	10,19%	—
S	32	11,77%		—	—	—	11,53%
O_2	32	11,77%		—	—	—	—
Sa.:	272	100,00%					

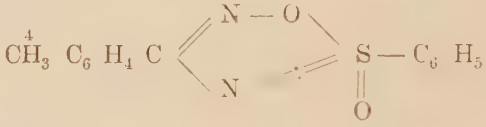
p-Tolenylamidoximbenzolsulfonsäureester und p-Tolenylamidoximbenzolsulfinsäureester, wie Goldberg erwartete, kann nicht vorliegen; das zeigt zur Genüge eine Zusammenstellung der Analysenresultate mit folgenden Zahlen, welche die procentische Zusammensetzung dieser Körper geben.

Ber. für p-Tolenylamidoximbenzolsulfonsäureester.			Ber. für p-Tolenylamidoximbenzolsulfinsäureester.		
C_{14}	168	57,93%	C_{14}	168	61,31%
H_{14}	14	4,83%	H_{14}	14	5,11%
N_2	28	9,66%	N_2	28	10,22%
S	32	11,03%	S	32	11,68%
O_3	48	11,55%	O_2	32	11,68%
Summa:	290	100,00%		274	100,00%

Auch in seinem chemischen Verhalten stimmt das Derivat des p-Tolenylamidoxims mit den Azoximen überein. Kochen mit Wasser, mit Säuren und Alkalien veränderte die Substanz nicht im geringsten. Der Schmelzpunkt blieb bei wiederholtem Schmelzen der gleiche.

Aus p-Tolylharnstoff konnte beim Behandeln mit Benzolsulfochlorid und trockener Soda in Chloroformlösung diese

merkwürdige Substanz nicht gewonnen werden, woraus mit Sicherheit folgt, dass sie sich vom p-Tolylharnstoff nicht ableitet. Es bleibt daher nur die Auffassung übrig, dass aus einem Molekül p-Tolenylamidoximbenzolsulfonsäureester, wie solcher zunächst aus Amidoxim und Benzolsulfochlorid entstanden war, die Elemente eines Moleküles Wasser ausgetreten sind und sich ein azoximartiger Körper gebildet hat mit der Eigentümlichkeit, dass statt Kohlenstoff Schwefel das ringschliessende Element ist. Die Constitution dieses Körpers wird also durch folgende Formel wiedergegeben:



Den Ester selbst zu isolieren ist mir nicht gelungen. Doch spricht der Umstand, dass bei der Untersuchung des Phenyläthenylamidoxims ein solcher erhalten wurde, wesentlich dafür, dass derselbe als Zwischenprodukt auftritt, also auch für jene Formel. Weitere Versuche, Beweismaterial für die Formel beizubringen, konnten nicht angestellt werden, da das p-Tolenylbenzolsulfazoxim überaus schwer aus anhaftendem Harze zu isolieren war. Nur einige Male war mir daher dieser Versuch geglückt. Sogar Eindampfen der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade zerstört die Substanz, die, so lange unrein, ziemlich empfindlich ist.

Erwähnt mag noch werden, dass auch bei der Umsetzung des Benzenylamidoxims ich einen schwefelhaltigen Körper auffand, der sich an den eben besprochenen in Löslichkeitsverhältnissen und Reaktionen eng anschliesst. Als Schmelzpunkt wurde 158° bestimmt. Zur Analyse reichte das Material nicht aus.

Noch einmal möchte ich an dieser Stelle auf die Auseinandersetzungen den Reaktionsverlauf betreffend zurückkommen. Es war schon erwähnt worden, dass diese Umsetzungen lebhaft an die von E. Beckmann*) entdeckte Ver-

*)Ber. 19, 988.

wandlung der Ketoxime in Säureanilide und deren Substitutionsprodukte erinnere. Nun hatten die Untersuchungen von Hantsch und Werner*) gezeigt, dass das eine der stereoisomeren Ketoxime des Methoxybenzophenons bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid in absolut ätherischer Lösung Anissäureanilid liefere, das andere das Anisidinderivat der Benzoesäure. Derartige Verhältnisse hatten jene Forscher bei einer grösseren Zahl asymmetrischer Monoxime beobachtet, wie oben ausführlicher auseinandergesetzt ist, und diese Thatsachen benutzt als Stütze ihrer Hypothese über die Stereochemie des Stickstoffs. Bei der Behandlung der Amidoxime mit Benzolsulfochlorid bin ich zu ähnlichen Resultaten gekommen, wie sie die Umlagerung asymmetrischer Ketoxime gegeben hatte. Das p-Tolenylamidoxim reagiert im Sinne der beiden Strukturformeln.

$$\overset{\text{I}}{NH_2 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - C_6H_4 - CH_3} \quad \text{und} \quad \overset{\text{II}}{CH_3 - C_6H_4 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - NH_2}$$

Fast die Hälfte des Amidoxims geht der Formel I entsprechend in p-Tolylharnstoff über, wogegen ein weitaus geringerer Teil, der aus den beträchtlichen Harzmengen isoliert wurde, sich als ein Reaktionsprodukt im Sinne der Formel II, nämlich als p-Tolenylbenzolsulfazoxim erwies. Das Benzenylamidoxim zeigte ein gleiches Verhalten.

Dagegen reagierte das Phenyläthenylamidoxim vorwiegend gemäss der Formel

$$C_6H_5CH_2\underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - NH_2$$

Nur wenig (regelmässig 8% Benzylharnstoff), aber viel Phenyläthenylamidoximbenzolsulfonsäureester (einmal 7,4 g aus 5,4 g Amidoxim) waren zu erhalten. Und aus der späteren Erforschung dieses Esters ergab sich, dass derselbe stets beim Auskochen der Reaktionsmasse mit Wasser mehr oder minder zersetzt wurde, was ausreichenden Grund dafür abgiebt, dass nicht die gesammte übrige Menge des Amidoxims als solcher zu gewinnen war.

*) Ber. 24, 13.

Wie Hantsch und Werner weiterhin gezeigt haben, existiert nur ein Methylphenylketoxim, welches denn auch nur eine Umlagerung geben kann. Es verwandelt sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und nachher von Wasser

$$\underset{\|}{CH_3 - C - C_6H_5} \atop NOH \quad \text{in} \quad \underset{|}{CH_3 - C = O} \atop NH\,C_6H_5$$

Acetanilid, und sie erklären diesen Umstand damit, dass die Methylgruppe abstossend auf die Hydroxylgruppe wirke. Damit stimmen auch meine Versuche überein. Während in p-Tolenylamidoxim und Benzenylamidoxim die aromatischen Gruppen der Hydroxylgruppe benachbart sind, also mit dieser die Plätze tauschen können, reagiert das Phenyläthenylamidoxim unter Esterbildung fast einzig gemäss der Formel

$$C_6H_5\,CH_2\,C - NH_2$$
$$NOH$$

und giebt nur wenig Benzylharnstoff. Denn die Methylgruppe wirkt wie in gemischten Ketoximen abstossend auf die Hydroxylgruppe und die Phenylierung hebt diese Eigenschaft derselben nur zum kleinen Teile auf. Doch sind es nicht die geringen Ausbeuten an Benzylharnstoff in diesem Falle, in jenem die ungenügenden Mengen Sulfazoxim, auf welche ich diese Ansicht stütze, sondern der Umstand, dass ich aus dem Phenyläthenylamidoxim soviel reinen Ester (unter Umständen 71 %) erhalten habe, dass eine Ausbeute von 43 % an reinem Harnstoff unmöglich war. Erwägt man nun noch, dass bei gut geleiteter Operation die Umwandlungsprodukte in noch nicht um 1 % verschiedenen Mengen erhalten wurden, so kann diesen Resultaten der Wert quantitativer Bestimmungen nicht versagt werden. Demnach ist die Art in der oben dargelegten Weise bei Stickstoffverbindungen, die stereochemischer Isomerie fähig sind, die Reaktionen zu beeinflussen, als eine Eigentümlichkeit der Methyl- bezw. der Phenyl- oder Tolylgruppe anzusehen. Die von mir aufgefundenen Thatsachen können also auch als Stütze dienen für die Hantsch-Werner'sche Hypothese über die Stereochemie des Stickstoffs.

Der experimentelle Teil der vorstehenden Arbeit wurde während des Jahres 1890 im ersten chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin ausgeführt.

Es ist mir eine willkommene Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ferd. Tiemann für das mir in so reichem Masse bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Vita.

Natus sum, Joannes Pinnow, Sedini die IX mensis Maii anni MDCCCLXVIII patre Ferdinando matre Minna e gente Krokisius, quos superstites esse valde gaudeo. Fidei addictus sum evangelicae.

Annum aetatis agens nonum Sedini Marienstiftsgymnasium quod vocatur, adii. Quod cum per novem annos frequentassem, testimonium maturitatis adeptus sum. Deinde in universitate Berolinensi undecim per semestria studiis me dedi chemicis, physicis, mathematicis, philosophicis, scholisque interfui virorum illustrissimorum. Docuerunt me Biedermann, Dilthey, Du Bois-Reymond, Gabriel, de Helmholtz, de Hofmann, Hoppe, Landolt, Netto, Rammelsberg, Tiemann, Will.

Quibus omnibus praeceptoribus gratias ago quam maximas, praecipue viris illustrissimis de Hofmann, Tiemann, Will, qui in experimentis chemicis summa liberalitate atque humanitate me adjuvabant.

F. Hessenland, Stettin.

THESEN.

I.

Die Teilbarkeit der Materie ist begrenzt.

II.

Die Hantsch-Werner'sche Hypothese über die Stereochemie des Stickstoffs erklärt zur Zeit am besten die Existenz verschiedener structuridentischer Stickstoff-Kohlenstoffverbindungen.

III.

Der beste Prüfstein für die Richtigkeit philosophischer Systeme ist die Übereinstimmung der aus denselben gezogenen Schlüsse mit den Erfahrungsthatsachen.